

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C03C 17/36, 17/34	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/24686 (43) Date de publication internationale: 4 mai 2000 (04.05.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02548 (22) Date de dépôt international: 20 octobre 1999 (20.10.99) (30) Données relatives à la priorité: 198 48 751.7 22 octobre 1998 (22.10.98) DE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SCHICHT, Heinz [DE/DE]; Dorfstrasse 72, D-06925 Bethau (DE). SCHMIDT, Uwe [DE/DE]; Oststrasse 7, D-04895 Falkenberg (DE). KAISER, Wilfried [DE/DE]; Strasse des Friedens 52, D-04860 Torgau (DE). SCHINDLER, Herbert [DE/DE]; Pablo-Neruda-Ring 51, D-04860 Torgau (DE). PFANNKUCHEN, Rolf [DE/DE]; Franz-Kögler-Ring 93, D-09599 Freiberg (DE). (74) Mandataires: RENOUS-CHAN, Véronique etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, PL, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: LAYERED FILMS FOR TRANSPARENT SUBSTRATES (54) Titre: EMPILEMENT DE COUCHES POUR SUBSTRATS TRANSPARENTS (57) Abstract The invention concerns layered films for coating transparent substrates, in particular glass substrates, comprising at least one composite oxide metal film obtained by reactive cathodic spraying and containing Zn oxide and Sn oxide. Relatively to the total amount of metal, said composite metal oxide film preferably contains 0.5 to 6.5 wt. % of one or several among the elements Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb, and Ta. In a layer of films containing a silver film as functional film, the composite metal oxide film can be used as top and/or bottom low reflecting coating, as diffusion barrier coating, as undercoat for a low reflecting coating and/or as top covering coat. (57) Abrégé Un empilement de couches en vue du revêtement de substrats transparents, en particulier de substrats en verre, possède au moins une couche composite d'oxydes métalliques produite notamment par pulvérisation cathodique réactive et qui contient de l'oxyde de Zn et de l'oxyde de Sn. Par rapport à la quantité totale de métal, cette couche composite d'oxydes métalliques contient de préférence 0,5 à 6,5 % en poids de l'un ou de plusieurs des éléments Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb et Ta. Dans un empilement de couches qui a une couche d'argent en tant que couche fonctionnelle, la couche composite d'oxydes métalliques peut être utilisée en tant que couche anti-réflexion supérieure et/ou inférieure, en tant que couche de barrière à diffusion, en tant que sous-couche d'une couche anti-réflexion et/ou en tant que couche de couverture supérieure.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

EMPILEMENT DE COUCHES POUR SUBSTRATS TRANSPARENTS

5

10

L'invention se rapporte à un empilement de couches pour substrats transparents, en particulier pour substrats en verre, avec au moins une couche composite d'oxydes métalliques, et notamment produite par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible d'alliage métallique contenant Zn et Sn. Les substrats porteurs de l'empilement peuvent aussi être à base de matériau transparent en polymère organique, et être rigides ou souples. Des substrats en polymère rigide sont par exemple des substrats en polycarbonates ou en certains polyuréthanes. Il peut s'agir de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Des substrats souples sont par exemple du type polyéthylène téréphtalate (PET), film que l'on vient ensuite feuilletter à l'aide de deux feuilles en polymère thermoplastique (du type polyvinyl butyral PVB) à deux verres.

Les demandes de brevet EP 0183 052 et EP 0226 993 divulguent des empilements de couches à transparence élevée/à émissivité faible, dans lesquels une couche métallique fonctionnelle, en particulier une couche mince d'argent, est disposée entre deux couches anti-réflexion en matériau diélectrique qui sont le produit d'oxydation d'un alliage zinc/étain. Ces couches en diélectrique d'oxydes sont déposées par pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique, à l'aide d'un gaz réactif contenant de l'oxygène, à partir d'une cible métallique qui se compose d'un alliage Zn/Sn. En fonction du rapport Zn:Sn, la couche composite d'oxyde produite de cette manière contiendra une quantité plus ou moins importante de stannate de zinc Zn_2SnO_4 , ce qui donne à la couche des propriétés particulièrement favorables, tout spécialement en termes de stabilité mécanique et chimique. Des alliages

Zn:Sn avec un rapport Zn:Sn de 46:54 à 50:50% en poids sont utilisés de préférence en tant que cible.

Dans le procédé de pulvérisation cathodique avec des empilements de revêtement industriels, la pulvérisation cathodique des couches Zn_2SnO_4 à partir de cibles en alliage Zn/Sn est plus difficile que la pulvérisation cathodique de couches de ZnO ou de SnO_2 pures. Ceci est dû au fait que, en particulier au début du processus de pulvérisation cathodique, le matériau sur la cible et sur les pièces de la chambre de pulvérisation cathodique conduit à des effets d'isolation, dont les conséquences sont des produits défectueux et par conséquent des produits à rejeter. De plus, les cibles en alliage de ce type doivent être utilisées à des vitesses réduites de pulvérisation cathodique, c'est-à-dire à une puissance électrique réduite, parce que l'alliage de la cible a un point de fusion inférieur aux températures de fusion des deux composants, tout spécialement dans la région de la composition eutectique. Le refroidissement de cibles de ce genre doit, par conséquent, être particulièrement intensif. Ceci, à son tour, ne peut être réalisé qu'avec des cibles d'une conception particulière, dont la production est comparativement coûteuse.

L'objet de l'invention est, d'une part, d'améliorer encore les propriétés mécaniques et chimiques des couches en diélectrique contenant le stannate de zinc, et, d'autre part, d'atténuer les difficultés qui se produisent lors du dépôt par pulvérisation cathodique de couches en oxyde d'alliage Zn/Sn.

Conformément à l'invention, cet objet est réalisé en ce que la couche composite d'oxydes métalliques contient un ou plusieurs des éléments Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb et Ta.

Il a été démontré que, par l'addition selon l'invention desdits éléments, qui, sans exception, sont parmi les éléments dans les groupes principaux et subsidiaires III, IV et V du tableau Périodique, on obtient une amélioration considérable des propriétés de couche qui important (c'est-à-dire notamment la durabilité chimique et mécanique, la qualité optique), combinée à une amélioration de l'efficacité du procédé de pulvérisation cathodique.

Les oxydes mixtes créés par les éléments ajoutés selon l'invention, par exemple par l'addition de Al et de Sb, ont notamment la composition

qualitative $\text{ZnO} \cdot \text{ZnSnO}_3 \cdot \text{Zn}_2\text{SnO}_4 \cdot \text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnSb}_2\text{O}_6$, en fonction du choix des quantités des métaux Zn et Sn. Au moment de la cristallisation, certains de ces oxydes forment des structures de spinelle, qui, en soi, cristallisent dans un ordonnancement atomique particulièrement dense. Les améliorations apportées
5 aux propriétés de couches peuvent probablement s'expliquer par la densité de tassement particulièrement élevée obtenue pour les structures de spinelle obtenues par l'incorporation desdits éléments ajoutés, alors que l'effet favorable pendant le dépôt par pulvérisation cathodique peut probablement être attribué à l'augmentation de la conductibilité électrique des oxydes mixtes
10 qui est obtenue par l'incorporation des éléments ajoutés.

En raison de cette structure cristalline dense, les couches non seulement possèdent une stabilité mécanique et chimique particulièrement élevée, mais empêchent aussi les processus de diffusion dans cette couche ou à travers cette couche. Ceci réduit le risque de l'amorce de modifications de la couche
15 elle-même ou des autres couches de l'empilement, modifications que l'on attribue par exemple à la diffusion de molécules d'eau et d'oxygène et de Na^+ et, là où cela est applicable quand l'empilement contient des couches minces en Ag), de Ag^+ , tout spécialement pendant les traitements thermiques et le stockage.

20 Pour une structure de spinelle à densité maximale, il est particulièrement favorable d'avoir un rayon ionique de l'élément ajouté ne différant pas trop du rayon ionique de Zn^{2+} et Sn^{4+} , qui ont des rayons ioniques de 0.83 angström (Zn^{2+}) et de 0.74 angström (Sn^{4+}), respectivement. Cette condition est satisfaite, en particulier, pour les éléments Al et Sb, avec les rayons ioniques
25 de $\text{Al}^{3+} = 0,57 \text{ \AA}$, et de $\text{Sb}^{5+} = 0,62 \text{ \AA}$. D'autre part, comme déjà mentionné, l'incorporation desdits éléments ajoutés dans la couche au moins partiellement cristallisée augmente la conductibilité électrique des dépôts d'oxydes à la surface des anodes et sur les parois des chambres de dépôt, tout comme sur la surface de la cible elle-même. Par conséquent, les durées de fonctionnement
30 de la cible pendant le processus de pulvérisation cathodique sont, à leur tour, allongées de manière considérable, de sorte que l'on peut observer non seulement une amélioration des propriétés de la couche, mais aussi une amélioration du processus de pulvérisation cathodique.

- 4 -

La quantité d'éléments ajoutés selon l'invention dans la couche composite d'oxydes métalliques est de préférence de 0,5 à 6,5% en poids, par rapport à la quantité totale de métal.

Les compositions de la couche composite d'oxydes métalliques qui se sont avérées être particulièrement avantageuses sont celles dans lesquelles, dans chaque cas par rapport à la quantité totale de métal, la quantité de Zn va de 35 à 70 % en poids et la quantité de Sn va de 29 à 64,5 % en poids. Pour la production de cette couche composite d'oxydes métalliques, on emploie de préférence des cibles en alliage ayant de 50 à 70%, notamment 66 à 69% en poids de Zn, de 29 à 50%, notamment 29 à 32% en poids de Sn, et de 1 à 4% en poids de Al ou de Sb (notamment 1.5 à 3%).

Les couches composites de métaux selon l'invention peuvent être utilisées en particulier avec succès dans des empilements de couches partiellement réfléchissantes avec une couche fonctionnelle métallique en argent. Dans des empilements de couches de ce genre, elles peuvent être utilisées tout à la fois en tant que couche d'adhésion ou couche anti-réflexion, en tant que couche de mouillage/de nucléation pour des couches d'argent déposées par-dessus, en tant que couche bloqueuse en dessous ou au-dessus des couches d'argent et en tant que sous-couche dans la région de la couche supérieure et/ou inférieure de l'empilement de couches.

Des modes de réalisation donnés à titre indicatif, relatifs à des empilements de couches selon l'invention, seront décrits ci dessous, les propriétés obtenues respectivement étant comparées aux propriétés d'un empilement de couches correspondant selon l'art antérieur.

De façon à évaluer les propriétés des couches, on a effectué dix tests différents sur tous les échantillons, à savoir :

A. Dureté de fissuration

Dans ce cas, on tire une aiguille chargée d'un poids sur la couche à une vitesse déterminée. Le poids sous lequel des traces de fissuration deviennent visibles est utilisé comme une mesure de la dureté de fissuration.

B. Dureté de fissuration après stockage dans l'eau

Même procédure de test que pour A, mais après stockage des échantillons dans l'eau à 20°C pendant 30 minutes.

C. Test de lavage Erichsen conformément à la norme ASTM 2486

Evaluation visuelle

D. Test de condensation d'eau (WCT)-

Les échantillons sont exposés pendant une durée de 140 heures à une
5 température de 60°C sous une humidité relative de 100%. Evaluation visuelle.

E. Lessivage de Zn^{2+}

La mesure est effectuée par utilisation de la méthode de la plaque
conformément à Kimmel et al., Z. Glastechnische Berichte 59 (1986) p. 252
et suivantes. Le test fournit des informations relatives à la résistance
10 hydrolytique des empilements de couches contenant Zn.

F. Lessivage de Ag^+

La mesure est effectuée à nouveau par utilisation de la méthode de la
plaque conformément à Kimmel et al., utilisée pour la détermination du
lessivage de Zn^{2+} . Le résultat de la mesure fournit une jauge analytique de la
15 densité des couches diélectriques sur la couche de Ag.

G. Test à l'acide chlorhydrique

Dans ce cas, l'échantillon de verre est plongé pendant 8 minutes dans
une solution de 0,01 n HCl à 38°C et le pourcentage de perte d'émissivité est
établi.

20 H. Test à l'acide chlorhydrique, évaluation visuelle

L'échantillon en verre est plongé comme pour G dans de l'acide
chlorhydrique. Le critère d'évaluation utilisé est ce que l'on peut voir sur le
bord qui est immergé.

I. Test EMK

25 Ce test est décrit dans Z. Silikattechnik 32 (1981) p. 216
"Untersuchungen zur elektrochemischen Prüfung dünner Metallschichten"
[Etudes sur la mise à l'essai électrochimique de couches métalliques minces]. Il
fournit des informations sur la qualité de passivation de la couche de
couverture au-dessus de la couche d'argent, et sur la résistance à la corrosion
30 de la couche de Ag. La qualité de la couche est d'autant meilleure que la
différence de potentiel (en mV) entre le empilement de couches et l'électrode
de référence est plus faible.

K. Test du film d'eau

- 6 -

Le côté couche des échantillons est mis en contact pendant 24 heures avec un mince film d'eau. Le test fournit des informations sur la stabilité de stockage de vitres en verre revêtues empilées dans un empilement si des traces d'eau pénètrent entre les vitres en verre. L'évaluation est réalisée

5 visuellement.

EXEMPLE COMPARATIF 1

Dans un empilement à magnétron continu industriel, un empilement de couches selon l'art antérieur, avec la séquence de couches suivante, a été déposé dans des conditions de revêtement habituelles sur des verres flottés de

10 6 mm d'épaisseur :

verre - 40 nm SnO_2 - 2 nm CrNi - 10 nm Ag - 4 nm CrNi -
37 nm SnO_2 - 3 nm Zn_2SnO_4 .

Les couches de CrNi ont été déposées par pulvérisation cathodique à partir d'une cible faite d'un alliage de CrNi, avec 20% en poids de Cr et 80%
15 en poids de Ni dans une atmosphère de Ar, alors que la couche de Zn_2SnO_4 a été déposée par pulvérisation cathodique réactive dans une atmosphère Ar/O_2 à partir d'une cible faite d'un alliage de Zn/Sn, avec 52,4% en poids de Zn et 47,6% en poids de Sn.

Pendant le dépôt de la couche de Zn_2SnO_4 , des arcs électriques non
20 désirés se sont produits au début du processus de pulvérisation cathodique, et ceux-ci ont conduit à des défauts de revêtement. De plus, les empreintes des ventouses utilisées dans les dispositifs pour l'empilement des vitres en verre étaient visibles sur les verres revêtus.

Les tests auxquels il a été fait référence sous A à K ont été effectués
25 sur les échantillons correspondants des verres revêtus. Les résultats des tests sont répertoriés dans le tableau 1, conjointement aux résultats des tests effectués dans le mode de réalisation correspondant 1 donné à titre indicatif.

Mode de réalisation 1

Dans le même empilement de revêtement, et dans les mêmes conditions
30 de revêtement, un empilement de couches selon l'invention, avec la séquence de couches suivante, a été déposé sur des verres flottés de 6 mm d'épaisseur :

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. J. Application No

PCT/FR 99/02548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C17/36 C03C17/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 751 099 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2 January 1997 (1997-01-02) page 4, line 26 - line 54; claims ---	1,2,5-16
X	EP 0 675 550 A (MINNESOTA MINING & MFG) 4 October 1995 (1995-10-04) page 3, line 6 -page 4, line 7; example 1 ---	1-4, 12-14
X	GB 2 256 282 A (ELMWOOD SENSORS) 2 December 1992 (1992-12-02) page 1 -page 2 page 4, line 5 - line 9 ---	1-4, 12-14
A	EP 0 343 695 A (PPG INDUSTRIES INC) 29 November 1989 (1989-11-29) the whole document -----	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2000

Date of mailing of the international search report

25/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02548

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0751099 A	02-01-1997	CA 2179853 A DE 69604132 D JP 9085893 A US 5763064 A	27-12-1996 14-10-1999 31-03-1997 09-06-1998
EP 0675550 A	04-10-1995	US 5397920 A JP 7291628 A	14-03-1995 07-11-1995
GB 2256282 A	02-12-1992	NONE	
EP 0343695 A	29-11-1989	US 4610771 A AT 85312 T AT 70818 T AU 561315 B AU 4839085 A CA 1269060 A CN 1020639 B DE 3585025 A DE 3587078 A DK 494185 A EP 0183052 A ES 548274 A FI 854214 A HK 91192 A IN 164035 A JP 2117243 C JP 6062319 B JP 61111940 A KR 9207499 B NO 854274 A,B, NZ 213849 A CA 1288383 A US 4716086 A US 4948677 A	09-09-1986 15-02-1993 15-01-1992 07-05-1987 12-06-1986 15-05-1990 12-05-1993 06-02-1992 18-03-1993 30-04-1986 04-06-1986 16-07-1986 30-04-1986 27-11-1992 31-12-1988 06-12-1996 17-08-1994 30-05-1986 04-09-1992 30-04-1986 27-03-1990 03-09-1991 29-12-1987 14-08-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No
PCT/FR 99/02548

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C03C17/36 C03C17/34

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 751 099 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2 janvier 1997 (1997-01-02) page 4, ligne 26 - ligne 54; revendications ---	1,2,5-16
X	EP 0 675 550 A (MINNESOTA MINING & MFG) 4 octobre 1995 (1995-10-04) page 3, ligne 6 -page 4, ligne 7; exemple 1 ---	1-4, 12-14
X	GB 2 256 282 A (ELMWOOD SENSORS) 2 décembre 1992 (1992-12-02) page 1 -page 2 page 4, ligne 5 - ligne 9 ---	1-4, 12-14
A	EP 0 343 695 A (PPG INDUSTRIES INC) 29 novembre 1989 (1989-11-29) le document en entier -----	1-16

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 janvier 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/01/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel.: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de internationale No

PCT/FR 99/02548

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0751099 A	02-01-1997	CA 2179853 A DE 69604132 D JP 9085893 A US 5763064 A	27-12-1996 14-10-1999 31-03-1997 09-06-1998
EP 0675550 A	04-10-1995	US 5397920 A JP 7291628 A	14-03-1995 07-11-1995
GB 2256282 A	02-12-1992	AUCUN	
EP 0343695 A	29-11-1989	US 4610771 A AT 85312 T AT 70818 T AU 561315 B AU 4839085 A CA 1269060 A CN 1020639 B DE 3585025 A DE 3587078 A DK 494185 A EP 0183052 A ES 548274 A FI 854214 A HK 91192 A IN 164035 A JP 2117243 C JP 6062319 B JP 61111940 A KR 9207499 B NO 854274 A, B, NZ 213849 A CA 1288383 A US 4716086 A US 4948677 A	09-09-1986 15-02-1993 15-01-1992 07-05-1987 12-06-1986 15-05-1990 12-05-1993 06-02-1992 18-03-1993 30-04-1986 04-06-1986 16-07-1986 30-04-1986 27-11-1992 31-12-1988 06-12-1996 17-08-1994 30-05-1986 04-09-1992 30-04-1986 27-03-1990 03-09-1991 29-12-1987 14-08-1990